






Process for manufacture of fillers having improved bulk density stability and flowability

Patent number: EP1146075
Publication date: 2001-10-17
Inventor: HERBIET RENE (BE); NEUENHAUS MARIO (DE)
Applicant: ALUSUISSE MARTINSWERK GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C08K9/08; C09C1/30; C08K5/5425; C08L23/08;
C08K3/22; C09C3/10
- **europaean:** C08K5/5425, C08K9/08, C09C1/02, C09C1/02H,
C09C1/40F
Application number: EP20000107713 20000410
Priority number(s): EP20000107713 20000410

Also published as: WO0177218 (A1)**Cited documents:** DE4417833
 EP0628609
 EP0359362
 EP0077055
 JP50075230**Abstract of EP1146075**

A method for the production of finely-divided, surface-modified fillers (I) bulk density and involves spray drying an aqueous suspension of (I) with the addition of 0.1-50 wt% of an aqueous polymer dispersion containing thermoplastic (co)polymer(s) and/or rubber(s).

An Independent claim is also included for free-flowing fillers with a primary particle size (d₅₀) of not more than 15 (preferably not more than 5) microns and an average agglomerate size of 1-500 (preferably 20-200) microns, coated with 0.1-50 (preferably 0.3-10) wt% (co)polymer and obtained by the above method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(11) **EP 1 146 075 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(51) Int Cl.7: **C08K 9/08, C09C 1/30,**
C08K 5/5425, C08L 23/08,
C08K 3/22, C09C 3/10

(21) Anmeldenummer: **00107713.0**

(22) Anmeldetag: **10.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Alusulse Martinswerk GmbH**
50127 Bergheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Herblet, René**
4700 Eupen (BE)

• **Neuenhaus, Mario**
50198 Elsdorf (DE)

(74) Vertreter: **Riegler, Norbert Hermann et al**
Lonza AG
Patentabteilung
Postfach
4002 Basel (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und Rieselfähigkeit**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtestabilität und mit verbesserter Rieselfähigkeit durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension von feinteiligem Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50

Gew. % (gerechnet als Trockensubstanz), vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew. %, einer wässrigen Dispersion eines thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren oder eines Kautschuks. Die erfindungsgemäss herstellbaren Füllstoffe eignen sich insbesondere als flammhemmende Füllstoffe für Kunststoffe oder Gummi.

EP 1 146 075 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Füllstoffen, insbesondere solchen mit flammhemmender Wirkung wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, mit verbesserter Rieselfähigkeit und verbessertem Schüttdichteverhalten, insbesondere nach pneumatischer Förderung durch Rohrleitungen, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen polymerbeschichteten Füllstoffe und deren Verwendung als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Gummicompounds.

[0002] Feinteilig gefällte oder auch gemahlene Füllstoffe weisen häufig eine schlechte Rieselfähigkeit auf. Dies erschwert die Fließfähigkeit der Produkte, z. B. in Compoundieraggregaten oder bei solchen Förderprozessen, bei denen ein gutes Fließen des Produktes ein wesentliches Kriterium darstellt (z. B. Siloaustrag, Fließen im Innenmischer etc.).

[0003] Durch Zusatz von handelsüblichen Dispergiemitteln erreicht man zwar eine verbesserte Rieselfähigkeit, die so erhaltenen Produkte besitzen jedoch im Allgemeinen eine für Kabelisolutionsanwendungen viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit.

[0004] Ein weiterer Nachteil dieser Produkte besteht darin, dass nach einem Förderprozess (z. B. durch freien Fall oder mittels Luft durch eine Rohrleitung) die Schüttdichte auf ein sehr niedriges Niveau absinkt. Dadurch verschlechtert sich gleichzeitig das Compoundierverhalten in allen gängigen Mischaggregaten.

[0005] Ein weiterer Aspekt ist, dass der Trend im Markt in Richtung Lose-Lieferung geht. Das bedeutet, dass auch nach einem Transportvorgang, beispielsweise vom Silo des Herstellers zum Silofahrzeug und von dort in das Silo des Kunden mit anschliessender Förderung in den Tagesbunker, eine hohe Schüttdichte bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit wünschenswert ist.

[0006] Als weitere wichtige Randbedingungen gelten dabei, dass die Eigenschaften der mit diesen Produkten hergestellten Kunststoff- oder Gummicompounds nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt werden dürfen. Hierzu gehören insbesondere:

- die rheologischen Eigenschaften der Compounds
- die mechanischen Eigenschaften der Compounds
- der Flammschutz, sofern es sich um flammhemmende Füllstoffe handelt
- die elektrischen Eigenschaften der Compounds, insbesondere nach Alterung in Wasser
- die Silanankopplung an den Füllstoff, hier vorrangig Amino- und Vinylsilane
- die Freiheit von harten Füllstoff-Agglomeraten

[0007] Für die Agglomeratfreiheit gilt hierbei, dass sich zwar Agglomerate im Füllstoff befinden dürfen, diese sich aber während des Compoundiervorganges im Kunststoff vollständig auflösen müssen.

[0008] Zusätzlich darf das Additiv nicht zu einer Reduzierung des Durchsatzes bei der Füllstoffproduktion, beispielsweise bei der Sprühtrocknung, führen (z. B. durch Verringerung des Feststoffanteils im Slurry oder durch eine Viskositätssteigerung des Slurrys).

[0009] Ferner ist eine erhöhte Feuchteaffinität des beschichteten Produktes auszuschliessen, weil diese z. B. in elektrischen Isoliermaterialien zu Blasenbildung und damit unter anderem zu einer verringerten Durchschlagsfestigkeit führt.

[0010] Aufgabe der Erfindung war daher, feinteilige flammhemmende Füllstoffe bereitzustellen, die eine gute Rieselfähigkeit besitzen, auch nach pneumatischer Förderung eine hohe Schüttdichte aufweisen, sich gut in Kunststoffcompounds einarbeiten lassen und deren typische Eigenschaften, insbesondere bei der Anwendung in Kabelcompounds, nicht nachteilig beeinflusst werden.

[0011] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

[0012] Es wurde gefunden, dass durch die Zugabe von 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, geeigneter Additive zu einer wässrigen Füllstoffsuspension und anschliessende Sprühtrocknung die gewünschten Eigenschaften erzielt werden können. Die Mengenangaben beziehen sich hierbei jeweils auf die Trockensubstanz, also den Füllstoff einerseits und die Polymeren oder Copolymeren andererseits. Unter geeigneten Additiven sind erfindungsgemäss wässrige Polymer- oder Copolymeremulsionen zu verstehen, wobei wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer oder ein Kautschuk (Latex) oder ein Gemisch mehrerer der genannten polymeren Stoffe vorhanden ist. Die Polymerdispersionen enthalten üblicherweise einen Emulgator für die wässrige Phase, wobei anionische, kationische oder auch neutrale Emulgatoren verwendet werden können.

[0013] Als Füllstoffe können natürliche oder synthetische Stoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Bariumsulfat, Talkum, Kaolin, Glimmer, Wollastonit, Siliciumdioxid (Silica, Kieselsäure), Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid eingesetzt werden.

[0014] Als thermoplastische Polymere können beispielsweise Styrol-Copolymere wie z. B. Styrol/Acrylnitril-Copolymere (SAN) oder SAN-Modifikationen wie z. B. Acrylnitril/Polybutadien/Styrol-Pfropfcopolymere, oder Pfropfcopolymere

auf Basis von Methymethacrylat oder Polyacrylate wie z. B. Acrylnitril-Copolymere oder Ppropfcopolymere von Polymethymethacrylat mit Polybutadien eingesetzt werden. Geeignet sind ferner Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid/Acrylnitril.

[0015] Bevorzugt sind Polyvinylalkohol (PVOH) sowie Polyvinylacetat (PVA).

[0016] Ebenfalls bevorzugt sind polymerisierte Ester oder copolymerisierte Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere solche mit C₁₋₆-Alkoholen wie Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Hierzu zählen beispielsweise auch Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere (EEA), Ethylen/Methylacrylat-Copolymere (EMA) und Ethylen/Butylacrylat-Copolymere (EBA).

[0017] Ebenfalls bevorzugt werden Polyethylen oder Copolymere des Ethylens eingesetzt. Beispiele sind: Ethylen/Vinylchlorid-Ppropfcopolymere wie Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat (EVCVA) und Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (EAA).

[0018] Besonders bevorzugt sind Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) und Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVOH).

[0019] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer.

[0020] Die erfindungsgemäss eingesetzten Polymerdispersionen können beispielsweise zusammen mit einem zur Bildung der Füllstoffsuspension notwendigen Dispergiemittel zudosiert werden. Zur Herstellung der Füllstoffsuspension wird z. B. der gemahlene trockene Füllstoff mit Wasser und dem Dispergiemittel verflüssigt oder bei synthetischen (gefüllten) Füllstoffen der nach dem Ausfällen und Filtrieren anfallende feuchte Füllstoff eingesetzt.

[0021] Die Sprühtrocknung wird vorteilhaft einer Suspension durchgeführt, deren Füllstoffgehalt zwischen 10 und 90 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 65 Gew.% liegt. Hierbei können handelsübliche Sprühtrockner eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von der Firma Niro erhältlich sind. Als Trocknungsgas wird vorzugsweise Luft eingesetzt, deren Menge und Eintrittstemperatur vorteilhaft so bemessen wird, dass sich eine Austrittstemperatur von 100-150 °C ergibt.

[0022] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen auf Basis von Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxiden eingesetzt. Hierbei können sowohl einzelne Hydroxide wie Al(OH)₃, AlO₂OH und Mg(OH)₂ als auch physikalische Mischungen dieser Hydroxide oder gemischte Hydroxide wie Hydrotalcit oder ähnliche Verbindungen eingesetzt werden.

[0023] Ein weiterer besonders bevorzugter Füllstoff ist Calciumcarbonat.

[0024] Als Füllstoff wird vorteilhaft ein Produkt mit einer Primärpartikelgrösse (angegeben als d₅₀-Wert) von nicht mehr als 15 µm, vorzugsweise nicht mehr als 5 µm, eingesetzt. Das daraus erfindungsgemäss herstellbare rieselfähige und im Schüttdichteverhalten verbesserte, d. h. förderstabile Produkt besitzt eine mittlere Agglomeratgrösse von 1 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm, und entsprechend der eingesetzten Menge an Polymerdispersion eine Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, eines Polymeren und/oder Copolymeren.

[0025] Die erfindungsgemässen rieselfähigen Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 90 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Compounds) als flammhemmende Füllstoffe in Kunststoff- oder Kautschukcompounds, insbesondere in Kabelmischungen, eingesetzt.

[0026] Die nachfolgenden Beispiele mit Aluminiumhydroxid unterschiedlicher Primärpartikelgrösse verdeutlichen die Ausführung der Erfindung, ohne dass darin irgendeine Einschränkung zu sehen ist.

[0027] Die in den Beispielen als Ausgangsmaterialien eingesetzten Aluminiumhydroxide wiesen die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaften auf:

Tabelle 1

Typ	Teilchengrösse (d ₅₀) [µm]	spez. Oberfläche (BET) [m ² /g]
OL-104/LE	1,3-2,3	3-5
OL-107/LE	0,9-1,5	6-8
SF4 ESD	1,96	4,5

[0028] Bei den Typen OL-104/LE und OL-107/LE handelt es sich um Erzeugnisse der alusuisse martinswerk gmbh, Bergheim/Erft, Deutschland. SF4 ESD ist ein Erzeugnis der Firma Alcan. Alle Typen wurden als handelsübliche Ware eingesetzt.

[0029] Die Mischungsverhältnisse der Compounds sind in der üblichen Einheit phr angegeben (1 phr = 1 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile Polymer).

Beispiel 1**Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser und die Viskosität des Slurrys**

5 **[0030]** Es wurde der Einfluss der erfindungsgemässen Additive auf die elektrische Leitfähigkeit und die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, 100 U/min, Spindel 3) untersucht. Hierzu wurden einem wässrigen Slurry mit 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (Typ OL-104/LE) 0,5 Gew.% bzw. 1,0 Gew.% Polymer-Wirksubstanz, bezogen auf Aluminiumhydroxid, zugegeben und anschliessend die Viskosität gemessen. Für eine problemlose Weiterverarbeitung sollte die Viskosität möglichst unter 200 mPa·s liegen.

10 **[0031]** Die elektrische Leitfähigkeit wurde in der gleichen Suspension gemessen, die zu diesem Zweck mittels destillierten Wassers auf 10% Feststoffgehalt verdünnt wurde. Um gute elektrische Eigenschaften der Produkte zu erhalten, sollte die Leitfähigkeit möglichst unter 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Additiv	Polymertyp	Wirksubstanz [%]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskosität [mPa·s]
1	Polyvinylalkohol PAF 60 ¹⁾	0,5	51	58
		1,0	54	58
2	Polyvinylalkohol PAF 2 ¹⁾	0,5	51	58
		1,0	57	56
3	Ethylen/Vinylacetat-Copolymer Vinamul® 3242 ²⁾	0,5	81	47
		1,0	110	47
4	selbstvernetzendes Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer Vinamul® 3479 ²⁾	0,5	93	57
		1,0	124	55
5	Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat/Acrylat-Copolymer Vinamul® 3650 ²⁾	0,5	75	40
		1,0	75	22
6	Polyvinylacetat Vinamul® 9300 ²⁾	0,5	76	45
		1,0	86	53
7	selbstvernetzendes Polyacrylat Vinacryl® 4345 ²⁾	0,5	71	44
		1,0	76	41

¹⁾ Hersteller: Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, DE

²⁾ Hersteller: Vinamul B.V., Geleen, NL

Man erkennt, dass die Additive die gewünschten Werte einhalten.

Beispiel 2**Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit**

50 **[0032]** Es wurden ausgewählte Additive mit einer Suspension von 55 Gew.% Aluminiumhydroxid (OL-104/LE) und einem Wirkstoffgehalt von 0,5 Gew.%, bezogen auf das Aluminiumhydroxid, auf einem Technikumssprühtrockner (Niro Atomizer, Typ "Minor Production") versprüht. Dabei wurde ein Dispergiermittel (z. B. Essigsäure) verwendet und die Additive als wässrige Dispersion mit eingerührt. Der Durchsatz des Sprühtrockners betrug ca. 10 kg/h Feststoff, die Zulufttemperatur ca. 500 °C und die Ablufttemperatur 120-130 °C. Von dem sprühgetrockneten Produkt wurden vor und nach einem Fördervorgang mittels Saugluft (25 m Rohrleitung, $\varnothing = 40$ mm, mit 9 Bögen von je 90°) die Schüttdichte in einem Litermass ("Litergewicht") und die Rieselfähigkeit, quantifiziert durch die Rieselzeit, bestimmt. Zur Bestimmung des Litergewichtes wurde ein zylindrischer Messbecher mit einem Durchmesser von 110 mm und einem Volumen von 1 l randvoll gefüllt und das Nettogewicht bestimmt. Die Rieselzeit wurde gemessen als Durchflusszeit von 100 g Füllstoff durch einen polierten kegelförmigen Messingtrichter mit einer Höhe von 115 mm, einem oberen Durchmesser von 145 mm und einem Durchmesser der Ausflussöffnung von 16 mm. Der Trichter wird hierbei durch einen

EP 1 146 075 A1

mechanischen Oszillator mit definierter Frequenz und Amplitude in Schwingungen versetzt. Für die folgenden Versuche diente dazu eine Siebmaschine Typ AS 200 control der Fa. Retsch. Die Frequenz war durch die Bauart fest vorgegeben, die Amplitude betrug 1,5 mm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst. Angegeben ist jeweils das Litergewicht und die Rieselzeit vor und nach dem Fördern im Vergleich zu den unbehandelten Produkten OL-104/LE und SF4 ESD. Die Typen und Hersteller der Additive sind die gleichen wie in Tabelle 2.

Tabelle 3

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Förderung [g/l]	Litergewicht nach Förderung [g/l]	Rieselzeit vor Förderung [s]	Rieselzeit nach Förderung [s]
—	—	570	362	11	20
— ^{*)}	—	515	327	8	14
1	Polyvinylalkohol	624	564	11	9
2	Polyvinylalkohol	640	515	9	10
3	Ethylen/Vinylacetat-Copolymer	543	433	9	13
4	selbstvernetzendes Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer	650	468	14	10
5	Ethylen/Vinylchlorid/Vinylacetat/Acrylat-Copolymer	500	419	7	9
6	Polyvinylacetat	507	416	8	11
7	selbstvernetzendes Acrylat	613	492	13	8

^{*)} Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

[0033] Durch den Fördervorgang nimmt das Litergewicht des OL-104/LE von 570 g/l auf 362 g/l und des SF4 ESD von 515 g/l auf 327 g/l ab, d.h. um jeweils etwa 36%.

Deutlich ist auch die Zunahme, d. h. die Verschlechterung der Rieselzeit beim OL-104/LE von 11 s auf 20 s. Das Produkt SF4 ESD weist zwar absolut gesehen geringere Rieselzeiten auf, der relative Anstieg nach der Förderung ist jedoch etwa gleich. Dagegen zeigen die erfindungsgemässen Produkte gleichzeitig ein verbessertes Rieselverhalten und eine deutlich geringere Abnahme des Litergewichtes durch das Fördern. Die geringste Abnahme (ca. -10%) ergab sich mit dem Additiv 1, die höchste (ca. -28%) mit Additiv 4, in jedem Falle war sie aber deutlich geringer als bei den nicht erfindungsgemässen Referenzprodukten. Bei den erfindungsgemässen Produkten wurde sogar eine Abnahme der Rieselzeit nach dem Fördervorgang mit den Additiven 1, 4 und 7 beobachtet. Diese Fließverbesserung durch den Fördervorgang erscheint paradox, lässt sich aber durch eine Reduzierung des "Klebeeffektes" durch das Polymere während des Förderns erklären.

Beispiel 3

Einfluss auf das Förderverhalten und die Rieselfähigkeit

[0034] Es wurde verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde an Stelle von Aluminiumhydroxid OL-104/LE die feinteiligere Qualität OL-107/LE als Füllstoff-Ausgangsmaterial eingesetzt. Als Additive wurden neben den zwei Polyvinylalkohol-Typen aus den Beispielen 1 und 2 vier selbstvernetzende Polyacrylate der Firma Vinamul eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Additiv	Polymertyp	Litergewicht vor Förderung [g/l]	Litergewicht nach Förderung [g/l]	Rieselzeit vor Förderung [s]	Rieselzeit nach Förderung [s]
—	—	389	282	13	23
1	Polyvinylalkohol PAF 60	489	473	9	10
2	Polyvinylalkohol PAF 2	498	460	9	12
7	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4345	445	426	10	9
8	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4343	495	408	15	9
9	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4344	460	443	9	9
10	selbstvernetzendes Acrylat Vinacryl® 4373	334	306	8	13

Beispiel 4**Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Compounds ohne und mit Silan**

[0035] Um den Einfluss der erfindungsgemässen Beschichtung auf die rheologischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften, den Flammschutz und die Silanankopplung zu untersuchen, wurden die 4 Additive Nr. 1, Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 7 für weitere Versuche ausgewählt. Bestimmt wurden Melt Flow Index (MFI) nach DIN-ISO 1133, Zugfestigkeit σ_B und Reissdehnung ϵ_B nach DIN 53504 und EN ISO 527, spezifischer Widerstand ρ nach Lagerung in Wasser für 7 d bei 70 °C bzw. 28 d bei 50 °C nach DIN 53482/VDE 0303 Teil 3 und Limiting Oxygen Index (LOI) nach ASTM D 2863. Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse im Vergleich zum unbeschichteten OL-104/LE und SF4 ESD in einem EVA-Compound mit 19% Vinylacetat-Anteil (Polymer=100 phr), 150 phr Füllstoffmenge, 1,5 phr (3-Aminopropyl) triethoxysilan, das während des Compoundiervorganges auf einem Walzwerk zugegeben wurde, und 0,75 phr Irganox® 1010.

Tabelle 5

(ohne Silan)						
Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	ρ 7 d/70 °C [Ω -cm]	ρ 28 d/50 °C [Ω -cm]	LOI (50×2 mm ²) [% O ₂]
—	1,24	8,8	119	2,9·10 ⁸	2,2·10 ⁸	38
— ^{*)}	1,41	9,2	114	—	5,2·10 ⁷	38
1	1,72	7,8	140	5,3·10 ⁹	1,9·10 ⁸	37,6
2	1,92	8,5	135	4,0·10 ⁹	9,4·10 ⁷	37,8
4	1,52	8,7	147	3,5·10 ⁹	9,0·10 ⁸	37,4
7	1,52	9,3	170	4,6·10 ⁸	1,3·10 ⁹	37,4

^{*)} Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

Tabelle 6

(mit Silan)				
Additiv	MFI (190 °C/10 kg) [g/10 min]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	ρ 28 d/50 °C [Ω -cm]
—	0,9	11,6	205	$1,9 \cdot 10^{14}$
—*)	1,1	11,6	197	$2,9 \cdot 10^{14}$
1	1,4	11,6	197	$1,8 \cdot 10^{13}$
2	1,5	11,6	202	$1,8 \cdot 10^{14}$
4	1,3	11,4	208	$1,5 \cdot 10^{13}$
7	1,2	11,5	210	$3,5 \cdot 10^{14}$

*) Aluminiumhydroxid Typ SF4 ESD

[0036] Tabelle 5 zeigt, dass der Schmelzindex (MFI) durch das erfindungsgemässe Verfahren leicht verbessert wird. Ohne Aminosilan wird die Zugfestigkeit mit Ausnahme von Additiv Nr. 1 nicht signifikant verändert. Die Reissdehnung verbessert sich hingegen signifikant. Die elektrischen Eigenschaften nach 7 d/70 °C bzw. 28 d/50 °C sind gleich wie oder sogar besser als bei unbehandeltem OL-104/LE und stets besser als bei dem Vergleichsprodukt SF4 ESD.

[0037] Auch Tabelle 6 zeigt, dass der MFI im Vergleich zu OL-104/LE und SF4 ESD leicht verbessert wird. Die beobachteten mechanischen Eigenschaften belegen, dass die Silanankopplung offensichtlich nicht beeinträchtigt wird. Auch nach der Wasseralterung erhält man sehr hohe spezifische Widerstandswerte von 10^{13} bis 10^{14} Ω -cm.

Beispiel 5

Einfluss auf die mechanischen Compoundeigenschaften in einer vernetzbaren EVA-Rezeptur mit Vinylsilan

[0038] Es wurden Compounds gemäss folgender Rezeptur hergestellt:

- 100 phr EVA (Vinylacetat-Anteil 19%)
- 150 phr Aluminiumhydroxid
- 1,5 phr Vinyltrimethoxysilan
- 2,5 phr Peroxid Perkadox® 14/40
- 0,75 phr Irganox® 1010.

Als Aluminiumhydroxid wurde unbehandeltes bzw. erfindungsgemäss nach Beispiel 2 behandeltes Aluminiumhydroxid OL-107/LE eingesetzt. Das Vinylsilan wurde während der Compoundierung auf dem Walzwerk zugegeben. Die Compounds wurden während 20 min bei 175 °C vernetzt. Anschliessend wurden Zugfestigkeit σ_B und Reissdehnung ϵ_B bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

Additiv	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
—	18,3	193
1	18,1	163
2	18,5	178
7	19,4	198
8	17,9	207

[0039] Gemäss Tabelle 7 ergeben sich in den gemessenen Werten nur geringe Unterschiede zum unbeschichteten Produkt, die entweder im Bereich der Messwertstreuung liegen oder durch Anpassung der Silan/Peroxidmenge optimiert werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen oberflächenmodifizierten Füllstoffen mit verbesserter Schüttdichtheitsfähigkeit und verbesserter Rieselfähigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Suspension von feinteiligem Füllstoff mit Zusatz von 0,1 bis 50 Gew.% (gerechnet als Trockensubstanz), vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, einer wässrigen Polymerdispersion, welche wenigstens ein thermoplastisches Polymer oder Copolymer und/oder einen Kautschuk enthält, sprühgetrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyvinylalkohol enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyvinylacetat enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion wenigstens einen polymerisierten oder copolymerisierten Ester der Acrylsäure mit niedrigen Alkoholen, insbesondere C₁₋₆-Alkoholen, wie beispielsweise Butylacrylat enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion Polyethylen oder ein Copolymer des Ethylens enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerdispersion wenigstens ein selbstvernetzendes Polymer oder Copolymer enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sprühtrocknung mit einem Füllstoffgehalt von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.% durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Füllstoff ein oder mehrere Hydroxide des Aluminiums und/oder des Magnesiums eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt wird.
12. Rieselfähige Füllstoffe mit einer Primärpartikelgrösse im d_{50} -Wert von nicht mehr als 15 µm, vorzugsweise nicht mehr als 5 µm, einer mittleren Agglomeratgrösse von 1 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm und einer Beschichtung mit 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.%, eines Polymeren oder Copolymeren, erhältlich durch das Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 11.
13. Verwendung der rieselfähigen Füllstoffe gemäss Anspruch 12 als flammhemmende Füllstoffe in einer Menge von 5 Gew.% bis 90 Gew.% in Kunststoff- oder Gummicomounds, insbesondere in Kabelmischungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 7713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 44 17 833 A (ECC INT LTD) 24. November 1994 (1994-11-24) * Seite 7, Absatz 1; Ansprüche 1,2,6,8; Beispiele; Tabelle 4 *	1,3,9, 10,13	C08K9/08 C09C1/30 C08K5/5425 C08L23/08 C08K3/22 C09C3/10
X	EP 0 628 609 A (ECC INT LTD) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) * Ansprüche 1-3,5,8,9; Beispiele *	1,3,9, 11,13	
X	EP 0 359 362 A (ECC INT LTD) 21. März 1990 (1990-03-21) * Ansprüche 1,9,10; Beispiele *	1,9	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1975-83897W XP002145671 & JP 50 075230 A (SHOWA DENKO KK), 20. Juni 1975 (1975-06-20) * Zusammenfassung *	1,10	
A	EP 0 077 055 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 20. April 1983 (1983-04-20) * Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-4,8 *	1,5,6,13	C08K C09C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. August 2000	Engel, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P44C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7713

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4417833 A	24-11-1994	AU 672891 B	17-10-1996
		AU 6303694 A	24-11-1994
		FR 2705353 A	25-11-1994
		GB 2278114 A,B	23-11-1994
		IT 1265969 B	16-12-1996
		JP 7003184 A	06-01-1995
EP 0628609 A	14-12-1994	AT 165615 T	15-05-1998
		AU 672890 B	17-10-1996
		AU 6303594 A	24-11-1994
		DE 69409866 D	04-06-1998
		DE 69409866 T	03-09-1998
		GB 2278117 A,B	23-11-1994
EP 0359362 A	21-03-1990	JP 7011164 A	13-01-1995
		AT 120785 T	15-04-1995
		AU 620115 B	13-02-1992
		AU 3791789 A	18-01-1990
		BR 8903448 A	06-03-1990
		CA 1331410 A	09-08-1994
		DE 68922052 D	11-05-1995
		DE 68922052 T	03-08-1995
		ES 2070905 T	16-06-1995
		GB 2220666 A,B	17-01-1990
		JP 2067341 A	07-03-1990
		JP 2680134 B	19-11-1997
		KR 127303 B	26-12-1997
		NZ 229907 A	27-08-1991
JP 50075230 A	20-06-1975	US 5028482 A	02-07-1991
		JP 908801 C	08-05-1978
EP 0077055 A	20-04-1983	JP 52022650 B	18-06-1977
		JP 58061139 A	12-04-1983
		JP 63066339 B	20-12-1988
		CA 1191984 A	13-08-1985
		DE 3268695 D	06-03-1986
		US 4430470 A	07-02-1984

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82